

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003213160
PUBLICATION DATE : 30-07-03

APPLICATION DATE : 25-01-02
APPLICATION NUMBER : 2002016873

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : ITO DAISUKE;

INT.CL. : C09D 4/02 C08F 2/50 C08J 7/16 G11B 7/24 G11B 7/26 // C08L 69:00

TITLE : ULTRAVIOLET CURING TYPE RESIN COMPOSITION AND OPTICAL DISC USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical disc wherein a deteriorated change of a color tone on appearance is not felt due to less increase in a degree of turning yellow on a protective layer of the optical disc even after loading with a prescribed light exposure, for the optical disc having an organic pigment-recording layer, a light-reflecting layer, and a protecting layer consisting of an ultraviolet curing type resin composition on a substrate.

SOLUTION: The ultraviolet curing type resin composition which is a material for formation of a cured film as the protecting layer comprises a composition containing a specific phenolic compound having a phenyl group of a structure substituted with a hydroxyl group and a lower alkyl group and a specific photopolymerization initiator, and the optical disc is obtained by forming the protecting layer using the composition, and a degree of turning yellow of the protecting layer in terms of a colorimetry value of the protecting layer side before and after loading with the prescribed light exposure is less than 3.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-213160

(P2003-213160A)

(43)公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト [*] (参考) |
|--------------------------|-------|---------|--------------------------|
| C 0 9 D | 4/02 | C 0 9 D | 4 F 0 7 3 |
| C 0 8 F | 2/50 | C 0 8 F | 4 J 0 1 1 |
| C 0 8 J | 7/16 | C 0 8 J | 4 J 0 3 8 |
| G 1 1 B | 7/24 | G 1 1 B | 5 3 4 C 5 D 0 2 9 |
| | 5 3 4 | | 5 3 5 B 5 D 1 2 1 |
| | 5 3 5 | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願2002-16873(P2002-16873)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22)出願日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(72)発明者 伊藤 大介
埼玉県上尾市緑丘4-12-8 富吉コーポ
205

(74)代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物及びこれを用いた光ディスク

(57)【要約】

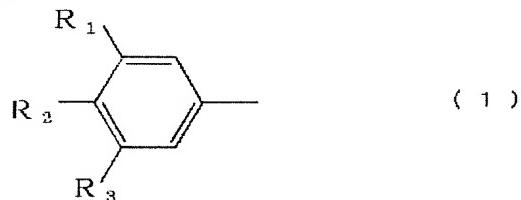
【課題】 基板上に、有機色素記録層、光反射層および紫外線硬化型樹脂組成物からなる保護層とを有する光ディスクに関し、所定の光曝露負荷後でも、光ディスク保護層側の黄変度増加が小さいため、外観色調の劣化変色が感じられない光ディスクとする。

【解決手段】 保護層とする硬化膜の形成用材料である紫外線硬化型樹脂組成物を、ヒドロキシル基および低級アルキル基が置換された構造のフェニル基を有する特定のフェノール系化合物と特定の光重合開始剤とを含有した組成物とともに、該組成物を用いて保護層を形成し、所定の光曝露負荷前後における保護層側の測色値による黄変度が3未満である光ディスクとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、少なくとも記録層、光反射層及び保護層とをこの順に積層してなる光ディスクの保護層に用いる紫外線硬化型樹脂組成物であって、下記一般式(1)

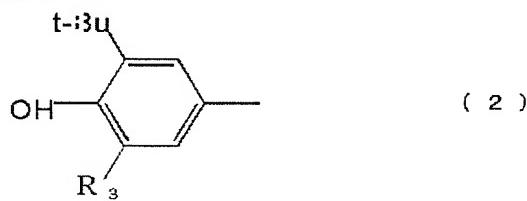
【化1】



(ここで、R₁およびR₃は水素または低級アルキル基、R₂はヒドロキシル基を表わす)のヒドロキシ低級アルキル置換フェニル基構造を有するフェノール系化合物とアセトフェノン系光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 フェノール系化合物として、下記一般式(2)

【化2】



(ここで、t-Buは第三(ターシャリー)ブチル基、OHはヒドロキシル基、R₃は水素、メチル基または第三(ターシャリー)ブチル基の何れかを表わす)の構造を有する化合物を0.2~5質量%、アセトフェノン系光重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び/又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを5~12質量%含有する請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 基板上に、有機色素を有する記録層、Ag又はその合金からなる光反射層、紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜からなる保護層とをこの順に積層した光ディスクにおいて、該保護層が請求項1または請求項2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜からなり、かつ、所定の光曝露負荷前後における保護層側の測色値による黄変度が3未満であることを特徴とする光ディスク。

【請求項4】 記録層の有機色素として、シアニン系色素を含有する請求項3に記載の光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機系色素を有する記録層とAg又はAgを主成分とする合金からなる光反射層を有する光ディスクの保護層形成用材料としての紫外線硬化型樹脂組成物およびそれを用いた光ディスク

に關し、さらに詳しくは、該光ディスクにおける保護層側材料の耐光性および耐変色性改良の技術に関する。

【0002】

【従来の技術】再生専用の光ディスクとしては、従来から、CD又はCD-R OMが知られている。これに加えて近年、CDと同じサイズで、1回に限り情報の記録が可能な光ディスク(いわゆるCD-R)が、市販のCDプレーヤーやCD-R OMプレーヤーで再生できること等から、その需要を大きく伸張させている。CD-Rは、一般に、ポリカーボネート等の透明基板上に、有機色素からなる記録層、AuやAg等の金属又はその合金からなる光反射層、さらにその上に保護層とをこの順に積層した構造を有し、該保護層としては、CD又はCD-R OMと同様に、紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜を主として使用している。このCD-Rの記録層に用いる有機色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、アゾ系等の種々の化合物が用いられ、中でもシアニン系色素が、製膜が容易かつ記録特性に優れた記録層を得易い等の利点から、広く利用されている。また、CD-Rの光反射層としては、従来、化学的に安定なAuを用いることが一般的であったが、低コスト化の要求により、より安価なAg又はAgを主成分とする合金からなる薄膜を用いることが主流となりつつある。しかしながら、Agは、Auに比較して耐変質性に乏しいという欠点がある。そのため、それに接して設ける保護層に対しても、保護層の材質特性として、高い変質防止性能が求められている。ここで、変質とは、Agの酸化腐食や粒子凝集などによる材質や表面色等の状態変化を指し、該保護層の形成成分は、前述の紫外線硬化型樹脂組成物であり、重合性化合物と光重合開始剤およびその他性能向上剤等から成る。

【0003】ところで、最近、CD-Rが、意外に変色し易いということが明らかになり、問題となっている。即ち、CD-Rを蛍光灯等の室内光下で使用或いは保管したり、販売店の店頭で不用意に太陽光曝露したりした場合、その保護層の黄変などに起因して、劣化変色するという問題である。この変色は、外観品質等に悪影響を与え、光ディスクの商品価値を減少ないしは逸失させるものである。

【0004】そこで、本発明者らは先に、室内光や太陽光に対する保護層の変色(黄色度の変化による黄変度で指標化)を低減化する方法として、アセトフェノン系光重合開始剤を含有する紫外線硬化型樹脂組成物を使用して保護層を形成するとの提案を、特開2001-312839号公報で、開示した。しかしながら、上記公報提案によつても、未だ、変色が僅かに認められ、更なる改良が要請されているというのが実情であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる状況に鑑みなされたものであり、基板上に、有機色素を有す

る記録層、光反射層、紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜からなる保護層とをこの順に積層した光ディスクに関して、蛍光灯等の室内光や太陽光に曝露する負荷を加えた場合にも、光ディスクの保護層側外観色調が劣化変色しないようにすることであり、光ディスク変色因子のうち、特に支配的因素である保護層の黄変が抑制でき、保護層側色調が無変色レベルとなる、すなわち、視感では変色をほとんど感じないレベルの黄変度=3未満（後述の試験方法1参照）となる光ディスク保護層形成用材料としての紫外線硬化型樹脂組成物の提供とそれを用いた光ディスクの提供が本発明の目的である。

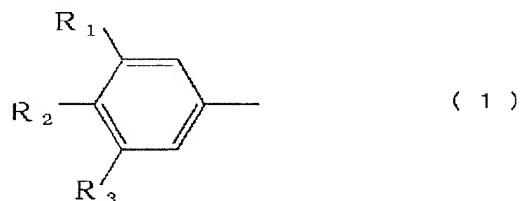
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、保護層とする硬化膜の形成用材料である紫外線硬化型樹脂組成物を、ヒドロキシル基および低級アルキル基が置換された構造のフェニル基を有する特定のフェノール系化合物（本願では、変色防止剤と呼ぶ）と特定の光重合開始剤とを含有した組成物とすること、そして、該組成物を用いて保護層を形成した光ディスクを得ることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、基板上に、少なくとも記録層、光反射層及び保護層とをこの順に積層してなる光ディスクの保護層に用いる紫外線硬化型樹脂組成物であって、下記一般式（1）

【0008】

【化3】



（ここで、R₁ および R₃ は水素または低級アルキル基、R₂ はヒドロキシル基を表わす）のヒドロキシ低級アルキル置換フェニル基構造を有するフェノール系化合物とアセトフェノン系光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型樹脂組成物である。なお、上記低級アルキル基における「低級」とは、炭素数が5以下であって、直鎖または側鎖（分岐）構造であっても良いアルキル基を指す。

【0009】また本発明は、基板上に、有機色素を有する記録層、A g又はその合金からなる光反射層、紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜からなる保護層とをこの順に積層した光ディスクにおいて、該保護層が請求項1または請求項2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜からなり、かつ、所定の光曝露負荷前後における保護層側の測色値による黄変度が3未満であることを特徴とする光ディスクである。

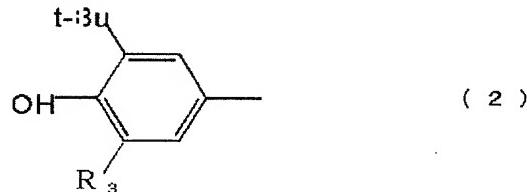
【0010】本発明の組成物において、必須成分は、フ

ェノール系化合物（変色防止剤）と光重合開始剤と重合性化合物とであり、任意成分は、本発明の効果を損わない範囲内で使用する、後述の、各種添加剤等である。

【0011】本発明に用いるフェノール系化合物としては、置換フェニル基構造が、下記一般式（2）

【0012】

【化4】



（ここで、t-Buは第三（ターシャリー）ブチル基、OHはヒドロキシル基、R₃は水素、メチル基または第三（ターシャリー）ブチル基の何れかを表わす）である化合物が特に好ましく、さらに好ましくは、後述の、3, 9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5·5]ウンデカン等の化合物である。この化合物の含有量は、組成物全体に対して、0.2~5質量%である。

【0013】本発明に用いる光重合開始剤としては、アセトフェノン系光重合開始剤が好ましく、特に好ましくは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンや4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン等であるが、さらに好ましくは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び／又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンである。その理由は、保護層の黄変等を防止する効果が特に顕著だからである。この光重合開始剤の含有量は、組成物全体に対して、5~12質量%である。

【0014】保護層の黄変の原因は明確でないが、光重合開始剤の光分解生成物ないしは未反応物、または有機色素の分解生成物などが、保護層に用いる紫外線硬化型樹脂組成物の成分と結びつくことで着色を発現化しているものと、考えられる。これに対し、前記一般式（1）ないし（2）のフェノール系化合物は、フェニル基構造が同じBHT（2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール）から考えて、樹脂の劣化過程で発生するラジカルを捕捉する機能を有するが、それがBHT等より極めて強いため、光重合開始剤あるいは有機色素の分解ラジカルをも捕捉・安定化させ、着色物質生成を阻止する作用があるものと推察できる。さらに、前記アセトフェノン系光重合開始剤が保護層の黄変防止に効果が有ることは前掲公報で開示の通りであるが、これとの複合効果も考えられる。さらにまた、記録層に用いる有機色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、アゾ系等が知られているが、特に光吸収により自己増感一重項酸素酸化し易いシアニン系色素が、特に好ましいとの知見を得

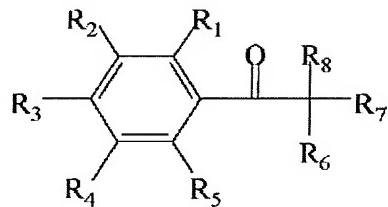
た。以上より、本発明は、前掲公報の発明を一段と改良したものと言える。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明では、先ず、特定のフェノール系化合物を含有させた紫外線硬化型樹脂組成物を調製し、次に、それを光ディスク構成用の材料として反射膜上に塗布して紫外線硬化させることにより保護層用硬化膜と成した光ディスクを調製する。

【0016】そこで先ず、紫外線硬化型樹脂組成物の調製方法および材料等を説明する。本発明の紫外線硬化型樹脂組成物においては、前記したように、一般式(1)で表わされるフェノール系化合物および光重合開始剤さらには重合性化合物の3成分が必須成分である。該組成物の調製は、常法により行なうことが可能で、例え、各成分を混合・配合し、60°C付近に加温して、攪拌下、溶解させることにより調製できる。また、以下の各化合物ないし材料は、いずれも、市販品として容易に入手でき、使用することが可能である。

【0017】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に使用する一般式(1)で表わされるフェノール系化合物としては、例え、3, 9-ビス[2-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5·5]ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロ



(3)

で表わされる化合物を意味する。そしてここで、R₁～R₈はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、置換基を有していても良いアルキル基、アルコキシ基を表わし、さらに、R₆～R₈の任意の2つは結合して環状構造を形成していくても良いことを表わす。

【0020】上記アセトフェノン系化合物の使用量は、前記したように、組成物全体に対して5～12質量%とすることが必要である。使用量が5質量%未満の場合には、組成物の紫外線硬化に対する十分な硬化性が得られない。逆に、使用量が12質量%超過の場合には、保護層硬化膜中における光重合開始剤残存量が過剰となり、ディスクの長期信頼性を低下させる。なお、本発明で使用する光重合開始剤は、上記アセトフェノン系光重合開始剤を単独で用いることが好ましいが、本発明の効果を損わない範囲内で、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系等の他の光重合開始剤を併用することも可能である。また、上記光重合開始剤に対して、硬化性を向上する目的

キシフェニル)プロピオネート]、ペントエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)等が挙げられる。上記フェノール系化合物の使用量は、前記したように、組成物全体に対して0.2～5質量%とすることが必要である。使用量が0.2質量%未満の場合には、保護層の黄変防止に対する十分な効果が得られない。逆に、使用量が5質量%超過の場合には、光ディスク信号特性における長期信頼性を低下させる。

【0018】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に使用するアセトフェノン系光重合開始剤としては、例え、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン等が挙げられる。そしてこれらの中でも、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンが、保護膜の変色を防止する効果が高いことにより、特に好ましい。ここでアセトフェノン系化合物とは、下記一般式(3)

【0019】

【化5】

で、本発明の効果を損わない範囲内で、増感剤を併用することができる。増感剤としては、例え、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0021】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に使用する重合性化合物としては、(メタ)アクリルオリゴマー、(メタ)アクリレートモノマー等が使用できる。

(メタ)アクリルオリゴマーとしては、例え、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0022】また、(メタ)アクリレートモノマーとしては、单官能或いは多官能(メタ)アクリレートが使用できる。单官能(メタ)アクリレートは、例え、置換

基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、テトラヒドロフルフリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル、イソボルニル、ジシクロペニタニル、ジシクロペニテニル、ジシクロペニテニロキシエチル等の如き基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0023】また、多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリブロピレングリコール等のジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに2モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジ又はトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトリートリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトリールのポリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、アルキル変性ジペンタエリスリトリールのポリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトリールのポリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシパリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシパリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸(メタ)アクリレート等があげられる。また、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロイルモルホ

リン、ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクトム、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルアクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物等も使用できる。

【0024】また、本発明の組成物には、必要に応じて、添加剤として、界面活性剤、熱重合禁止剤、ヒンダードアミン等の光安定剤などを使用することができる。界面活性剤は、塗布性を改善する目的で使用され、例えば、フッ素系非イオン界面活性剤、シリコン系非イオン界面活性剤を挙げることができる。フッ素系非イオン界面活性剤の市販品として、大日本インキ化学工業(株)製の「メガファックF-150」、「メガファックF-173」、「メガファックF-177」、「メガファックF-183」等がある。

【0025】次に、本発明の光ディスクの構成および調製方法について説明する。先ず、ポリカーボネート等の円形透明基板上に、有機色素からなる記録層、光反射層を順に積層したディスクを用意する。記録層は、例えば、有機色素を溶媒に溶解した塗布液をスピンドルコート法により塗布することによって形成することができる。

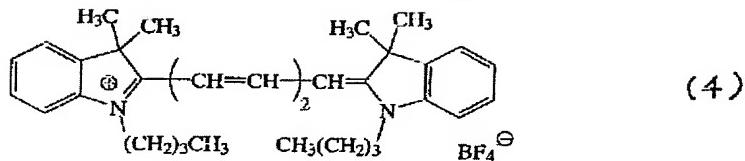
【0026】記録層に用いる有機色素としては、700~900 nmに光吸収を有し、レーザー光によってピットを形成することができるものであれば、特に制限なく、例えばシアニン系、フタロシアニン系、アゾ系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ホルマザン系、金属錯体色素系等が挙げられる。このように本発明においては、種々の色素を用いることができるが、シアニン系色素を用いた場合に本発明の効果が最も大きい。シアニン系色素は、置換基を有していても良い2個のインドレン環がメチル鎖を介して結合した化合物の総称であり、光吸収による自己増感-重項酸素酸化で分解を起こし易い。そのため、フタロシアニン系、アゾ系色素に比べて耐光性が劣ることとなって保護層の黄変に対する影響も大きいが、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を使用することにより、保護層の黄変を大きく抑制することが可能となり、弱点をカバーできる。また、色素に一重項酸素クエンチャーレを混合して用いるのもよい。クエンチャーレとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ- α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーレも好適である。

【0027】光反射層は、例えば、金属又は合金を、スパッタリング・蒸着等の方法で薄膜形成することにより

得ることができる。金属又は合金としては公知のものが使用できるが、Ag又はその合金が光反射性、コスト等の面から特に好ましい。

【0028】本発明の光ディスクにおける保護層は、上記光反射層上に、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物をスピニコート法等により硬化後の塗膜膜厚が4～20μmになるように塗布し、統いて、紫外線照射により硬化させて得ることができる。紫外線を照射する手段として、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の連続照射方式の紫外線照射装置または、キセノンフラッシュ等の閃光照射方式の紫外線照射装置が使用できる。

【0029】



のシアニン色素からなる記録層およびAgからなる光反射層をこの順に積層し、さらにこの上に、実施例1及び比較例1の紫外線硬化型樹脂組成物を硬化後の保護層膜厚が8±1μmになるように塗布した後、集光型高圧水銀灯H03-L31（アイグラフィックス（株）社製、120W/cm）使用、光量0.25J/cm²（積算光量計UVPF-36：アイグラフィックス（株）社製）の紫外線照射条件にて組成物を硬化し、光ディスクサンプルを調製した。この各サンプルに対して、以下の試験方法1および試験方法2、すなわち、室内蛍光灯曝露試験および太陽光曝露促進試験を行ない、耐光性すなわち光ディスクの耐変色性を評価した。その評価結果は、表.1に示した。

【0031】(3) 試験方法1（室内蛍光灯曝露試験）
JIS K7103-1977の反射法に準拠し、日本電色工業（株）製色差計Σ80を用いて、上記で調製した光ディスクサンプルの保護層面を測定孔（直径6mm）にあて、保護層面の黄色度YI₀（曝露試験前の黄色度）を測定した。次に、20W蛍光灯2本の前に、蛍光灯の中心から20cmの距離の位置で、保護層面を蛍光灯に対向させ、14日間（336時間）曝露した。この光ディスクサンプルを、前記測定方法と同様に、保護層面の黄色度YI（曝露試験後の黄色度）を測定した。蛍光灯曝露前後の黄色度YI₀およびYIから、黄変度（黄色度の変化量）△YIを計算で求め、その結果を表.1に示した。△YIの計算式は△YI=YI-YI₀

【実施例】本発明に関し、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(1) 紫外線硬化型樹脂組成物の調製

実施例1および比較例1として、下記表.1に示した組成により材料を配合し、60°Cで加熱溶解することで、各々の紫外線硬化型樹脂組成物を調製した。

(2) 光ディスクサンプルの調製

厚さ1.2mm、直径120mmのポリカーボネート基板上に、下記構造式(4)

【0030】

【化6】

である。ここで、黄色度YIは、標準光Cにおける光ディスク保護層側表面の三刺激値：X, Y, Zより、 $Y_I = 100(1.28X - 1.06Z)/Y$ である。また、△YI値は光ディスク構成材料全体としての黄変度であるが、発明者の知見に依れば、この値に対する支配的因子は『保護層の黄変』であって保護層単独の黄変度とほぼ等量なものであると共に、光ディスク保護層側の変色量に近似可能な量である。すなわち、この△YIと光ディスク変色量とは比例関係にあり、△YI値が小さければ小さいほど光ディスク変色量も小さく、光ディスクの耐光性および耐変色性が優れることを示す。また、△YI値を、視感ないし視覚との関係で示した場合は、△YIが3未満のときは黄変を感じない、3～5のときは僅かに黄変を感じる、5超過のときは明らかに黄変を感じる、との3段階に区分することができる。

【0032】(4) 試験方法2（キセノンランプ使用・太陽光曝露促進試験）

曝露試験条件を、キセノンランプ耐光性試験器SUNTEST (ORIGINAL HANAU社) 使用で保護層面をキセノンランプに対向させて24時間曝露とした以外は、上記試験方法1と同様にした。評価結果を表.1に示した。

【0033】

【表1】表.1 組成物組成と光ディスクサンプル評価結果

| | | | 実施例1 | 比較例1 |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------------------------|------|-------|
| 組成 △ 質 量 部 ▽ | 重合性化合物 | ビスフェノールA 1モルにエチレンオキサイド4モルを付加したジオールのジアクリレート | 25.0 | 25.0 |
| | | トリクロロテカシジメタノールジアクリレート | 10.0 | 10.0 |
| | | エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート | 13.0 | 13.0 |
| | | ジブロピレンジリヨルジアクリレート | 44.0 | 44.0 |
| | 光重合開始剤 | I-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトソ | 8.0 | 5.0 |
| | 変色防止剤 | フェノール系化合物A | 1.0 | 0(不含) |
| | 添加剤 | ディスパコンL-1985 50 | 0.2 | 0.2 |
| 試験方法1 (蛍光灯曝露試験) | | | | |
| 評 価 結 果 | 黄色度 | 蛍光灯暴露前YI ₀ | 9.0 | 9.2 |
| | | 蛍光灯暴露後YI | 11.7 | 15.5 |
| | 黄変度 | △YI | 2.7 | 6.3 |
| | 試験方法2 (太陽光曝露促進試験) | | | |
| | 黄色度 | キセノンランプ暴露前YI ₀ | 8.7 | 9.2 |
| | | キセノンランプ暴露後YI | 11.1 | 14.1 |
| | 黄変度 | △YI | 2.4 | 4.9 |

フェノール系化合物A：3, 9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン 《旭電化工業製；アデカスタブAO-80》

【0034】(5) 評価結果のまとめ

本発明に係る紫外線硬化型樹脂組成物を用いた実施例1の光ディスクサンプルにあっては、蛍光灯曝露試験後および太陽光曝露促進試験後においても、光反射層の変質と保護層の黄変が小さいことに起因して、光ディスクの黄変度が3未満と小さく、黄変を感じないすなわち変色を感じないレベルのものであった。これに対し、本発明に使用したフェノール系化合物を含有させない比較例1の光ディスクサンプルにあっては、保護層の黄変等に起

因して、光ディスクの黄変度が6.3および4.9と大きく、明らかに変色を感じるものであった。

【0035】

【発明の効果】基板上に有機色素からなる記録層、光反射層、保護層をこの順に積層した光ディスクにおいて、前記保護層の硬化膜形成用材料として、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を使用することにより、使用時または保存時に蛍光灯等の室内光あるいは太陽光に曝した場合にも光反射膜の変質および保護層の黄変を極めて小さく抑制することが可能である。これにより、耐光性および耐変色性に優れるため、長期間の使用や保存に対しても光ディスクの変色起因による商品価値や機能等の低下が起こらない、高品質な光ディスクを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 11 B 7/26
// C O S L 69:00

識別記号

531

F I

G 11 B 7/26
C O S L 69:00

(参考)

531

(8) 003-213160 (P2003-213160A)

F ターム(参考) 4F073 AA14 BA26 BA43 BA52 BB01
CA45 FA03
4J011 AA05 QA02 QA03 QA06 QA12
QA13 QA15 QA34 QA39 SA21
SA26 SA29 TA02 UA01 VA01
WA01 WA10
4J038 FA111 JA33 JA64 KA03
PA17 PB08 PB11 PC08
5D029 LA03 LC21
5D121 AA04 GG30 JJ10